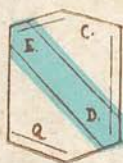


CENTRO ESTUDIANTES DEL DOCTORADO EN QUIMICA

CHEMIA



BUENOS AIRES

OCTUBRE 1943

TOMO XIII N° 92

Disponibles en sus Envases Originales ACIDOS REACTIVOS PARA ANALISIS

DU PONT



Los famosos Acidos Reactivos para Análisis elaborados por Du Pont pueden ahora obtenerse en sus envases originales, tal como se importan de los Estados Unidos de Norteamérica.

La extraordinaria calidad de estos Acidos purísimos es una de las razones por que el profesional consciente los prefiere en todos los casos.

Importadores y Distribuidores exclusivos al por mayor

DUPERIAL

Una Organización Técnica al Servicio de la Industria Nacional

VENTAJAS DE LOS FRASCOS ORIGINALES DU PONT

- Construidos de vidrio neutro, eliminan toda posibilidad de alteración de su contenido.
- Su fondo antideslizante impide que resbalen sobre las mesas de cristal o de mármol.
- Cierre de material plástico con rosca. Seguros y herméticos.
- Discos de vidrio alojados entre el material plástico y la boca del frasco, evitan el contacto del ácido.
- Arandela de caucho que amortigua la presión del cierre.
- Tapas y etiquetas de diferentes colores para cada ácido. Evitan confusiones.
- Obtenibles en dos tamaños; en frascos pequeños y grandes.
- Garantía de "DUPERIAL".
- Pida Acidos Reactivos para Análisis Du Pont a su proveedor.

INDUSTRIAS QUIMICAS ARGENTINAS "DUPERIAL"

Edificio "Duperial" - Paseo Colón 285 - U. T. 34, Defensa 2191 - Buenos Aires

C H E M I A

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Comisión de Redacción: J. I. FURTADO - R. L. HUSTE - H. DAMIANOVICH (h)

Administrador: LUIS PENNA

En este número :

H. A. PUENTE: *Teorías modernas de ácidos y bases.*

F. VARSAVSKY: *Potencial de un sistema redox en el punto de equilibrio de una reacción.*

Notas útiles para el laboratorio.

Centro Estudiantes del Doctorado en Química

COMISION DIRECTIVA

PERIODO 1943-1944

<i>Presidente</i>	FERNANDO A. ORTEGA
<i>Vicepresidente</i>	CARLOS ALBERTO BADO
<i>Secretario</i>	ARIEL H. GUERRERO
<i>Prosecretario</i>	MASUB ESPER
<i>Tesorero</i>	JUAN B. ETCHEGOIN
<i>Protesorero</i>	SRTA. IRIS FAVA

DELEGADOS

Por 5º año	OSCAR BOUSO
» 4º »	DOMINGO GONZÁLEZ
» 3er. »	DANIEL ZAPPI
» 2º »	HORACIO YOUNG
» 1er. »	JOSÉ A. GOGGI

SUB-COMISIONES

<i>Biblioteca</i>	ANDRÉS D. FORTUNATO
<i>Cultura</i>	ALBERTO LEIGUARDA
<i>Apuntes</i>	OSCAR BOUSO
<i>Fiestas</i>	DANIEL BASSI
<i>Deportes</i>	ALDO MITTA
<i>Rev. de canje</i>	JORGE FARIAS PIZZURNO
<i>Propaganda</i>	EMILIANO RUTH

DIRECTORES

<i>Del « Boletín »</i>	HÉRCULES N. V. BRERO
» « <i>Diario Mural</i> »	CARLOS ENRIORI
» « <i>Ateneo</i> »	ESTHER DEL POTRO

Biblioteca, Venta de Publicaciones, Tesorería, Secretaría y demás actividades administrativas:

Todos los días de 9 a 12 y de 16 a 20 hs.

Sábados de 9 a 12.

PERU 222

U. T. 34-6787

Dr. Reinaldo Vanossi
— Donación —

TEORIAS MODERNAS DE ACIDOS Y BASES

Para una adecuada ubicación de las teorías del siglo XX, que tratan de los conceptos de ácidos y bases, es menester exponer los antecedentes vinculados a la historia de ese problema.

Los primeros químicos clasificaron muchas sustancias naturales en 2 grupos, según las propiedades en común que tuvieran con el vinagre o con las cenizas de maderas. Las primeras fueron llamadas *ácidos* (del latín «acidus», ácido) y las últimas *álcalis* (del árabe «alkali», cenizas de una planta), porque los álcalis eran obtenidos generalmente por carbonización e incineración de algunos vegetales.

A fines del siglo XVII, R. Boyle formó la lista de propiedades que caracterizan a ciertas sustancias como ácidos. Ellas son: *a*) tener sabor agrio; *b*) disolver algunas sustancias (acción corrosiva); *c*) precipitar azufre de soluciones alcalinas de azufre; *d*) virar al rojo el color azul de ciertas materias vegetales, p. ej. tornasol; *e*) perder esas propiedades por contacto con los álcalis. Fueron considerados álcalis las sustancias que poseen propiedades detergentes y jabonosas, que disuelven aceite y azufre, que regeneran el color a colorantes enrojecidos por los ácidos y que tienen el poder de actuar sobre los ácidos produciendo sustancias llamadas *sales*.

Las sustancias insolubles en agua con caracteres de álcali que no funden ni se modifican por calentamiento fueron llamadas *tierras*.

En 1744 F. G. Rouelle empleó el nombre *base* para incluir las tierras, álcalis, óxidos metálicos y todas las sustancias

(excepto los metales) que producen sales al reaccionar con los ácidos.

En esa época ya fué reconocida la presencia de algunas sustancias que no pueden agruparse con los ácidos o con las bases aunque poseen algunas propiedades características de ácidos o de bases. Entre ellas puede citarse el sulfato doble de aluminio y potasio, el carbonato de sodio y el bórax. Por otro lado existen sustancias que deben agruparse entre los ácidos o las bases aunque no tienen acción obre el papel de tornasol, por ejemplo ácido silíceo, óxido cúprico, etc.

Puede decirse que fué A. L. Lavoisier en 1777 el autor de la primera teoría sobre ácidos y bases, y a ello fué conducido por sus estudios sobre las propiedades del oxígeno. Lavoisier observó que ciertos elementos al quemarse en ambiente de oxígeno producen sustancias que engendran ácidos con el agua. De ello dedujo que «el oxígeno es un elemento común a todos los ácidos y que la presencia de oxígeno constituye o produce su acidez», y postuló que todos los ácidos se hallan formados de una base acidificable y del principio acidificante esencial (oxígeno). El nombre «oxígeno» deriva de voces griegas que significan: «engendro ácido» o «principio generativo de ácidos».

En la época de Lavoisier su teoría de los ácidos fué aceptada por los químicos, pero más tarde fué gradualmente abandonada. Los hechos que condujeron a adoptar esta actitud fueron los siguientes: a) Algunos óxidos forman álcalis y no ácidos con agua (por ejemplo los óxidos de sodio, de potasio y de calcio). b) Algunos ácidos no contienen oxígeno. A esto se llegó como consecuencia del estudio de C. L. Berthollet en 1787 sobre el ácido cianhídrico y de H. Davy sobre los ácidos clorhídrico e iodhídrico. A consecuencia de los trabajos de Davy los ácidos se clasificaron en *hidrácidos* (ácidos que no contienen oxígeno) y *oxiácidos* (ácidos formados de óxidos ácidos). Posteriormente en 1815 Davy sugirió la posibilidad de que fuera el hidrógeno lo que da a los ácidos carácter ácido, aunque señalando que «la acidez no depende de ninguna sustancia en particular sino de una distribución peculiar de varias sustancias».

En oposición a la teoría de Lavoisier, Liebig estableció la teoría de los ácidos con hidrógeno postulando que todo ácido es sustancia hidrogenada cuya molécula contiene átomos de hidrógeno fácilmente reemplazables, es decir considera que la presencia de hidrógeno es condición necesaria pero no suficiente para que una sustancia sea un ácido. Tanto la teoría clásica de Arrhenius como los puntos de vista modernos de Brönsted y de Lowry respetan este postulado arbitrario.

Desde la formulación de la teoría de la disociación electro-lítica por S. Arrhenius en 1887 es corriente la siguiente definición: «Un ácido es una sustancia hidrogenada que en solución acuosa da iones hidrógeno». Paralelamente a la observación de la presencia indispensable de iones hidrógeno en soluciones acuosas para la manifestación de propiedades ácidas se fué observando que la mayoría de las sustancias que neutralizan el efecto de los ácidos contienen el radical OH o puede suponerse que lo forman en contacto con el agua (caso del NH_3). Merced a estas observaciones el sistema de Arrhenius quedó completado con la siguiente definición: «Una base es una sustancia que en solución acuosa da iones OH^- ».

Al reconocer en los iones H^+ y OH^- a los verdaderos soportes de las propiedades ácidas y básicas en soluciones acuosas es indudable que la teoría de la ionización contribuyó en forma notable al progreso del conocimiento de las reacciones de ácidos y bases, permitiendo la formulación cuantitativa de la fuerza de ácidos y de bases, de la hidrólisis, etc. Debe señalarse que de estos éxitos nace la idea de la importancia algo exagerada de los iones en las reacciones químicas.

La elección del agua como disolvente indispensable para manifestar las propiedades ácidas se explica porque en su época era prácticamente el único disolvente utilizado en Química, pero con ello se restringe absolutamente el carácter de ácidos a sustancias capaces de disolverse en el agua. Ahora bien, se conocen sustancias como



capaces de reaccionar con los álcalis dando sales y agua (y

por ello manifiestan propiedades ácidas) pero insolubles en agua, y por ende carentes de la condición necesaria para ser considerados como ácidos, las que sin embargo se llaman ácidos. Es así que la noción de ácido según Arrhenius, aplicada a estos casos, resulta contradictoria.

No hay que suponer que a pesar del éxito de la teoría de Arrhenius sus definiciones fueran aceptadas sin discusión; por el contrario éstas fueron objetadas en su época por Goldschmidt, Hantzsch, Kahlenberg, Armstrong, Lapworth. Posteriormente se acumularon gran número de estudios en disolventes distintos al agua (ácido acético, amoníaco líquido, benceno, oxiclورو de selenio, éter, cloruro de carbonilo) y en ellos se manifiestan propiedades ácidas y básicas que no es posible estudiar mediante las definiciones anteriores, pues se hallan fuera del sistema de Arrhenius.

Está categóricamente demostrado, por consideraciones teóricas y experimentales diversas, que el soporte de las propiedades ácidas en soluciones acuosas no es el protón o ión hidrógeno H^+ sino el producto de su hidratación, al que convencionalmente se lo indica con H_3O^+ y que, de acuerdo a lo dispuesto por el Comité de la Unión Internacional de Química, se llama «ión hidronio».

Veamos primero cómo se puede objetar el sistema de Arrhenius en su propio dominio: el agua. Si mediante medidas de fuerza electromotriz de pilas con electrodo de hidrógeno se mide la actividad de los protones en una solución acuosa diluida de ClH mientras se agrega solución acuosa de $OH Na$ manteniendo la temperatura constante se observa que aquélla disminuye a medida que el grado de neutralización del ClH por el $OH Na$ aumenta, pero siempre se mantiene constante el valor de la expresión

$$\frac{a_{OH^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}$$

Siendo

$$a_{H_2O} \cong 55,51 = 10^{1,7}$$

resulta

$$a_{OH^-} \cdot a_{H_3O^+} = K_w = 10^{-14}$$

y por lo tanto

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10^{-15.7}}{a_{\text{OH}^-}} \quad [1]$$

Con a_{OH^-} , $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ y $a_{\text{H}_2\text{O}}$ se indican las actividades de los iones oxhidrilo e hidronio, y del agua, en la solución. (La actividad a de un componente de una solución representa la concentración ficticia convencional que se le asigna empíricamente con el fin de substituir a su concentración real c en las expresiones termodinámicas para que éstas sean rigurosamente válidas en todos los casos).

Si en las mismas condiciones anteriores se agrega a la solución de cloruro de hidrógeno otra de acetato de sodio se observa que la actividad de los protones disminuye, manteniéndose siempre válida la expresión

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{AcOH}}} \cong \frac{10^{-5}}{a_{\text{AcO}^-}} \quad [2]$$

La analogía de las fórmulas [1] y [2] es suficiente para justificar la siguiente conclusión: «Los iones AcO^- fijan los protones de los iones H_3O^+ , pero no lo hacen con la misma intensidad que los aniones OH^- ». Sin embargo, esta diferencia de grado en la capacidad de fijar protones que muestra el AcO^- no justifica que se considere básico solo al OH^- ; por ello debe considerarse que tanto el OH^- como el AcO^- son básicos.

Como justificación del sistema de Arrhenius podría argumentarse que únicamente en soluciones acuosas tienen lugar ciertos tipos de reacciones; pero esto no es cierto.

Las reacciones de doble descomposición ocurren en otros diferentes disolventes. Así por ejemplo, el OH Na agregado a soluciones acuosas de Zn^{++} provoca primeramente la precipitación de $(\text{OH})_2\text{Zn}$ y luego su disolución; en soluciones de Zn^{++} en ácido acético anhidro el agregado de AcONa provoca primero la precipitación de $(\text{AcO})_2\text{Zn}$ y posteriormente su disolución. Ambas reacciones son análogas. En soluciones en cloruro de carbonilo se conocen reacciones

de doble descomposición entre el cloruro de aluminio y Cl Ag , Cl Na , Cl_2Ca , Cl_2Sr , Cl_2Mg , Cl_2Be .

Así como de soluciones acuosas de muchos electrolitos pueden obtenerse sólidos cristalinos que contienen agua de cristalización, así también de soluciones en ácido acético anhidro se separan solvatos sólidos constituidos por AcONa , AcOK y AcOLi con AcOH , de composición bien definida.

En el sistema de Arrhenius de ácidos y bases se considera inherente al proceso de neutralización de ácido por una base la formación de agua, y sin embargo si en una solución bencénica de ClH se mide la actividad del protón en los estados sucesivos obtenidos por agregado de solución de NH_3 en benceno, puede trazarse el gráfico de la valoración ($\text{pH} = f(n)$; n = grado de neutralización) éste resulta enteramente similar al que se obtiene en la titulación de soluciones acuosas de ClH y NH_3 , pero en aquel caso la neutralización no va acompañada de la formación de agua. Comportamiento análogo se observa al titular soluciones en ácido acético anhidro de ClH y AcONa y tampoco se produce agua en la neutralización de las propiedades ácidas.

Puede agregarse que se han realizado titulaciones potenciométricas y conductométricas utilizando como solventes los líquidos: ácido acético y fórmico, alcohol butílico, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y tolueno; así por ejemplo pueden valorarse soluciones de diversos ácidos en benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y tolueno con amilato de sodio o etilato de sodio empleando fenolftaleína como indicador sin que la formación de agua acompañe la neutralización.

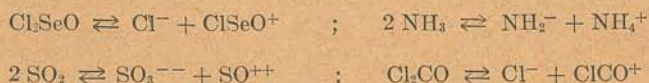
Todos estos hechos fundamentan la opinión que la formación de agua no es un criterio ni necesario ni suficiente para juzgar el proceso de neutralización.

Tampoco es privativo del agua la capacidad de originar soluciones buenas conductoras de la corriente eléctrica, pues se conocen varios disolventes líquidos (NH_3 , Cl_2CO , Cl_2SeO , FH) que también originan soluciones electrolíticas.

La propiedad de las soluciones de ácidos y bases en agua, de cambiar el color de ciertas substancias coloreadas llamadas

indicadores también se presentan en otros disolventes. Así por ejemplo con el indicador cristal violeta se observan en diferentes disolventes los mismos cambios de color que tienen lugar durante la neutralización de soluciones acuosas de ClH e OHNa . La solución de cristal violeta es amarilla en medio ácido y violeta en medio alcalino, por ello colorea las soluciones de piridina en clorobenceno en violeta que vira al amarillo por agregado de soluciones de Cl_3B o de Cl_4Sn .

Finalmente ni la autoionización es un fenómeno observable sólo en el agua pues está demostrado que es una propiedad bastante difundida. Entre los disolventes cuya autoionización se admite pueden citarse los líquidos: oxícloruro de selenio, amoníaco, dióxido de azufre, cloruro de carbonilo, siendo



los respectivos equilibrios.

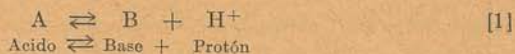
Esta acumulación de observaciones es suficiente para desecher la opinión corriente que el agua es un disolvente único aunque debe mantenerse el concepto de que es un disolvente excepcional.

Todos los hechos experimentales citados impusieron la necesidad de abandonar la teoría clásica y de adoptar una teoría amplia de ácidos y bases que sirviera además para fijar la naturaleza de los procesos ácido-básicos. Son tres las teorías de ácidos y bases propuestas durante el siglo XX: *a)* la teoría protónica; *b)* la teoría de los sistemas de disolventes; *c)* la teoría electrónica (¹).

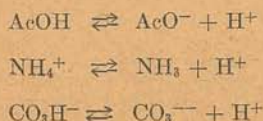
TEORIA PROTONICA

T. M. Lowry (²) y J. N. Brönsted (³, ⁴) propusieron independientemente una teoría de ácidos y bases que debido al mayor desarrollo y aplicación por parte de Brönsted se conoce con el nombre de teoría protónica o sistema de Brönsted. Esta teoría puntualiza que los procesos ácido-básicos pueden ser observados en cualquier disolvente y aún en ausencia de ellos,

y considera como ácidos y bases a las sustancias capaces de ceder o fijar protones, respectivamente. El esquema



expresa el nuevo concepto de ácidos y bases destacando que los ácidos y bases están caracterizados o definidos *únicamente* por la capacidad de ceder o adicionar protones. El ácido y la base vinculados por la relación [1] se llaman *ácido y base conjugados o correspondientes*. Resulta así que ácidos y bases conjugados no pueden poseer el mismo estado eléctrico y que los iones pueden comportarse como ácidos o como bases. Los equilibrios que responden a [1] se llaman «*equilibrios simples ácido-base*» y los sistemas respectivos «*sistemas simples ácido-base*». Los equilibrios



constituyen casos particulares de [1]. Debe destacarse de antemano que el esquema [1] no indica una reacción química real ya que se acepta por fuertes razones teóricas la imposibilidad de existencia de protones libres en las soluciones, sino que sólo traduce las definiciones de ácido y de base pero no el estado del protón posteriormente a la cesión por parte del ácido. Esto equivale a afirmar la necesidad de que existan moléculas o iones capaces de fijar el protón para que se manifieste la función del ácido; ahora bien, dado que esas moléculas o iones son bases por definición, resulta que la fijación del protón origina un nuevo ácido. Por lo tanto la cesión del protón del ácido A_1 según el esquema $A_1 \rightarrow B_1 + H^+$ sólo es posible cuando en la solución existe una base B_2 que fija H^+ de acuerdo a $B_2 + H^+ \rightarrow A_2$. En tales circunstancias *realmente* tiene lugar la reacción resultante de la suma de ambas reacciones parciales:



Tal sistema que contiene dos pares de ácidos y de bases correspondientes se denomina «sistema doble ácido-base» y el equilibrio indicado por [2] «equilibrio doble ácido-base».

Cuando como base B_2 actúa el disolvente S tiene lugar la reacción $A_1 + S \rightleftharpoons SH^+ + B_1$ o sea el proceso de ionización del ácido en ese disolvente; su constante de equilibrio

$$K \cdot a_S = \frac{a_{SH^+} \cdot a_{B_1}}{a_{A_1}}$$

expresa la constante de ionización del ácido A_1 , y es una medida de su fuerza en ese medio. Así por ejemplo el $AcOH$ se comporta como ácido en solución acuosa porque la reacción involucrada en el equilibrio simple $AcOH \rightleftharpoons AcO^- + H^+$ tiene lugar merced a la reacción $H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$. El equilibrio doble ácido-base obtenido por suma de esos dos equilibrios simples $AcOH + H_2O \rightleftharpoons AcO^- + H_3O^+$ expresa el verdadero proceso de ionización de $AcOH$ en agua y como se ve es un caso particular de un doble equilibrio ácido-base, llamado *equilibrio de solvolisis*, cuya constante de equilibrio

$$K \cdot a_{H_2O} = \frac{a_{AcO^-} \cdot a_{H^+}}{a_{AcOH}}$$

es la constante de ionización del ácido acético en soluciones acuosas.

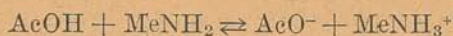
Resulta así de la existencia de un sistema doble ácido-base la condición necesaria para la manifestación de propiedades ácidas o básicas.

La falta de reacción ácida que manifiestan las soluciones bencénicas del ClH o de $AcOH$ se explica por la total ausencia de carácter básico del benceno que no permite el establecimiento del hipotético equilibrio doble ácido-base



dado que la reacción $C_6H_6 + H^+ \rightleftharpoons C_6H_7^+$ necesaria para que ese sistema se engendre a partir de $AcOH \rightleftharpoons AcO^- + H^+$, no tiene lugar. Sin embargo no puede afirmarse que el $AcOH$

en soluciones bencénicas no se comporte como ácido pues basta el agregado de soluciones de metilamina en benceno por ejemplo para constatar, mediante el uso de indicadores especiales, variaciones de la acidez. La presencia de moléculas de MeNH_2 permite la producción del equilibrio

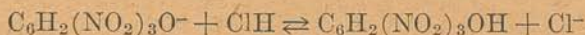


puesto que el proceso $\text{AcOH} \rightleftharpoons \text{AcO}^- + \text{H}^+$ es posible ya que la metilamina es una base y como tal provoca el equilibrio simple $\text{MeNH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MeNH}_3^+$.

Estas consideraciones explican también la ausencia de color y de acidez de las soluciones de $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ en benceno y la aparición de color por agregado de solución de anilina en benceno. En la solución incolora no se manifiestan propiedades ácidas porque no tiene lugar el doble equilibrio necesario $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}^- + \text{C}_6\text{H}_7^+$ y la solución es incolora en correspondencia con la falta de color de la molécula de $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. El agregado de la base PhNH_2 provoca la aparición del color amarillo en las soluciones porque se establece el equilibrio



y el ion $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}^-$ es coloreado. Que esta explicación es la correcta lo ratifica el hecho que por agregado de solución bencénica de ClH a la solución amarilla desaparece el color. En efecto con suficiente exceso de ClH respecto a $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}^-$ tiene lugar el equilibrio



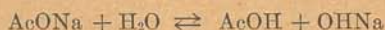
muy desplazado hacia la derecha.

El sistema de Brönsted permite que tanto iones como moléculas puedan actuar como ácidos o como bases. Resulta de ello que los iones en lugar de aparecer como en la teoría clásica de Arrhenius en una clase especial de partículas son equiparados a las moléculas en cuanto a la posibilidad de actuar como ácidos o bases.

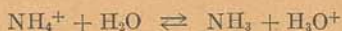
La adopción del sistema de Brönsted impone considerar incorrecto o carente de sentido afirmar: « el cloruro de hidrógeno no es un ácido pero lo es su solución acuosa » puesto que el ClH es un ácido. Su solución acuosa contiene no sólo ClH sino también el ácido H_3O^+ y las bases Cl^- y H_2O , puesto que al disolverse el ClH en el H_2O se origina el equilibrio



El sistema de Brönsted ofrece una interpretación de los procesos de hidrólisis que es diferente a la explicación corriente. Las soluciones acuosas de ClNH_4 son ácidas ($\text{pH} < 7$) y las de AcONa son alcalinas ($\text{pH} > 7$) no debido a las reacciones



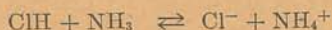
sino simplemente al hecho de que el ión NH_4^+ es un ácido y el ión AcO^- una base. Los equilibrios dobles ácido-base que realmente tienen lugar en las soluciones acuosas de esos electrolitos son:



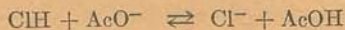
Tanto en los procesos entre ácido y bases en soluciones acuosas que en todos los casos se reducen a



como en el que tiene lugar entre soluciones bencénicas de ClH y NH_3

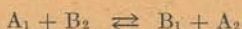


o entre ClH y AcONa en soluciones en ácido acético anhidro

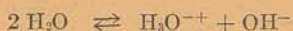


no se producen sales sino nuevas bases y nuevos ácidos, puesto

que los equilibrios considerados constituyen casos particulares del equilibrio doble ácido-base



La noción de «sal» resulta así excluida del sistema de Brönsted por carecer de sentido. A lo sumo, definiendo una sal como un sistema material eléctricamente neutro aunque constituido por iones de cargas opuestas, sería obligado llamar «sales» a todos los electrolitos. Además resulta natural considerar que, si la reacción entre un ácido y una base no produce una sal y un disolvente sino un nuevo ácido y una nueva base, no tiene sentido hablar de «neutralización» del ácido por la base o de «neutralidad» del disolvente. No puede argumentarse en defensa de la «neutralidad» del agua el hecho que al disociarse de acuerdo al equilibrio



se verifique

$$a_{\text{H}_3\text{O}^{++}} = a_{\text{OH}^-}$$

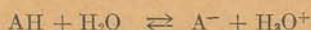
puesto que la igualdad de las actividades de los iones producto de la autoionización de los disolventes se verifica en cualquier disolvente. Ser solidario con ese criterio significaría considerar como «neutro» a todos los disolventes. La introducción de ese término en la terminología química no sólo resultaría innecesaria sino que introduciría confusiones al tratar la clasificación de los disolventes.

Dado que la manifestación del carácter ácido de una sustancia depende de su reacción con el disolvente o con bases, resulta que se pueden distinguir tres influencias en el valor de la fuerza de un ácido. En primer término debe señalarse la naturaleza específica del ácido o sea la estructura de su molécula, ión o radical. La segunda influencia es la debida al carácter del disolvente que determina el grado de manifestación de las propiedades ácidas del ácido. La tercera influencia, medida por la constante dieléctrica del disolvente, condiciona el número de iones producto del equilibrio doble

ácido-base que pueden coexistir. Respecto de la segunda influencia los disolventes líquidos se clasifican en cuatro tipos: a) protófilos o básicos; b) protogénicos o ácidos; c) anfóteros y d) indiferentes. Un disolvente es protófilo si es aceptor de protones o sea si es básico. Los líquidos: acetona, aminas, amoníaco, ácidos acético y fórmico, dióxido de azufre y éter son disolventes « protófilos ». Los disolventes que permiten la manifestación de propiedades básicas de la base deben ser dadores de protones (ácidos) y se los llama « protogénicos ». Son disolventes protogénicos cloruro de hidrógeno y fluoruro de hidrógeno líquidos. Disolventes que como el agua y los alcoholes pueden actuar como dadores o como aceptores de protones permitiendo la manifestación de propiedades básicas y ácidas de bases y ácidos se llaman « anfóteros ». Líquidos que como el benceno, cloroformo y tolueno no pueden ceder ni adicionar protones son disolventes « indiferentes ».

Como medida de la acidez de una solución se adopta su actividad protónica a_{H^+} ; el valor recíproco $\frac{1}{a_{H^+}}$ mide la basicidad de la solución. La actividad protónica de una solución se expresa corrientemente en unidades pH siendo $pH = -\log a_{H^+}$.

La experiencia indica que, en soluciones acuosas diluídas y a igualdad de concentración, la mayoría de los ácidos llamados « fuertes » (por ejemplo, $CCl_3.COOH$, ClH , BrH , ClO_4H) manifiestan igual acidez. Este hecho se explica porque en las soluciones acuosas diluídas de esos ácidos AH la acidez se debe casi exclusivamente al ácido hidronio H_3O^+ que se engendra de acuerdo al doble equilibrio ácido-base.



que se halla muy desplazado hacia la derecha.

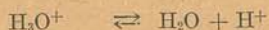
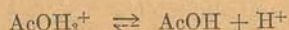
En las soluciones de $CCl_3.COOH$, ClH , BrH y ClO_4H en ácido acético anhidro, éste se comporta como disolvente protófilo y origina el equilibrio



que se halla ligeramente desplazado hacia la derecha. Por lo

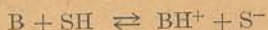
tanto, el número total de iones de la solución es relativamente pequeño y una prueba de ello lo ofrecen los valores muy bajos de la conductancia equivalente de esos ácidos en sus soluciones en ácido acético. Sin embargo, la acidez de esas soluciones es muy superior a la de las correspondientes soluciones acuosas de igual concentración. Así por ejemplo, los pH de soluciones molares de $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$, SO_4H_2 y ClO_4H en agua son: 0,26; 1,04 y 0,55 respectivamente, mientras que los valores correspondientes de las soluciones en ácido acético son: -0,83; -3,23 y -4,4. La gran acidez de esas soluciones justifica el nombre de «soluciones superácidas» que se les asigna (⁵).

Estos resultados sorprendentes a primera vista se explican por la gran actividad protónica del ion AcOH_2^+ comparada con la del ion H_3O^+ ; es decir a igualdad de concentración de un ácido en soluciones en AcOH y en H_2O la actividad del protón es mayor en la primera que en la segunda porque en los sistemas simples ácido-base:



el equilibrio se halla más desplazado hacia la derecha en el primer sistema que en el segundo. Puede afirmarse pues, que el AcOH como base es menos fuerte que el H_2O o que el ion AcOH_2^+ es un ácido más fuerte que el ácido hidronio H_3O^+ .

La fuerza de una base depende también de la naturaleza del disolvente pues está condicionada por el equilibrio



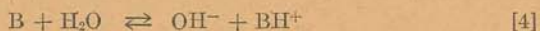
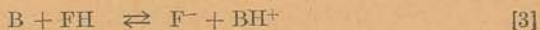
con el disolvente designado con SH para indicar que debe ser protogénico. El valor

$$K \cdot a_{\text{SH}} = \frac{a_{\text{BH}^+} \cdot a_{\text{S}^-}}{a_{\text{B}}}$$

se adopta como medida de la fuerza de la base B en el disolvente SH .

La basicidad y el carácter básico de una sustancia en una solución cuyo disolvente es fuertemente protogénico como el

fluoruro de hidrógeno líquido son superiores a las que posee en soluciones acuosas porque en los sistemas



el equilibrio se halla más desplazado hacia la derecha en [3] que en [4].

Puede decirse entonces: el FH es un ácido más fuerte que el H₂O, o bien: el F⁻ es una base más débil que el OH⁻. Efectivamente, la experiencia demuestra que las soluciones de alcohol metílico, acetona y glucosa en fluoruro de hidrógeno líquido son excelentes conductoras de la corriente eléctrica.

Es interesante señalar que las investigaciones sobre la descomposición catalítica de soluciones de nitroamida (NO₂NH₂) constituyen la prueba experimental más importante que justifica el sistema de Brönsted.

La nitramida en soluciones acuosas se descompone lentamente con una velocidad que no es prácticamente afectada por la presencia de sales inertes en concentraciones bajas y por ácidos fuertes siempre que la solución sea ligeramente ácida, pero es descompuesta rápidamente en soluciones alcalinas. Brönsted y colaboradores estudiaron su descomposición en soluciones «buffer» del tipo AcOH-AcONa y PhNH₂-ClH.PhNH₂ que eran, en todos los casos, suficientemente diluidas como para desprestigiar el efecto salino y bastante ácidas como para no tener en consideración el efecto de los iones OH⁻, de manera que cualquier variación en el valor de la constante *k* de velocidad de reacción que se observara sólo podría atribuirse a los componentes del «buffer». Las experiencias realizadas mostraron un pronunciado efecto catalítico proporcional a la concentración de AcO⁻ e independiente del componente ácido (⁶). Los aniones de los ácidos fórmico, propiónico, benzoico y salicílico, y de ácidos polibásicos, anilina, toluidina y cloranilina, se comportan como el ion AcO⁻. Esto, puede expresarse así:

$$k = k_0 + k_B c_B$$

donde k_B y c_B representan respectivamente, la constante específica de la base B y su concentración. Estos hechos prueban que todas las bases del sistema de Brönsted parecen actuar como catalizadores en esa reacción.

Por razones de analogía debe pensarse que si una reacción es catalizada por el ácido hidronio, también ha de serlo por otros ácidos. Tal previsión ha sido confirmada brillantemente, sobre todo en el estudio de la mutarrotación de la glucosa (⁷). Los resultados experimentales prueban que el valor de la constante k de velocidad de reacción está vinculado con las concentraciones del ácido y de la base mediante la expresión:

$$k = k + k_A c_A + k_B c_B$$

donde k_A y k_B son constantes propias del ácido y de la base respectivamente.

En estas dos reacciones como también en la hidrólisis del ortoacetato de etilo se ha encontrado la relación sencilla entre la fuerza K_A del ácido o de la base y k_A o k_B :

$$k_A = G K_A^x$$

donde G y x son constantes cuyos valores están determinados por la naturaleza del disolvente y de la reacción.

El estudio experimental citado sobre la catálisis ácida y básica apoya las conclusiones de Brönsted: a) cualquier ácido o base puede actuar como catalizador para ciertos tipos de reacciones; b) en cualquier solución la concentración real de protones es tan pequeña que su efecto catalítico es totalmente despreciable; c) la acción de los iones H_3O^+ y OH^- no es única; d) el efecto catalítico medido por k es diferente para cada ácido y para cada base, y para un ácido dado depende de la reacción considerada.

La teoría protónica presenta las siguientes características:

a) Facilita la comparación de los sistemas ácido-base con los sistemas redox, lo que permite aplicar a aquéllos el mismo tratamiento termodinámico que para los sistemas redox, substituyendo la actividad electrónica por la actividad del protón.

b) Por su generalidad permite el estudio de fenómenos catalíticos en diferentes disolventes agrupando todos los ácidos y todas las bases en series ordenadas igualmente bajo todas las condiciones y en todos los disolventes.

c) Presenta una nueva interpretación del fenómeno de la hidrólisis admitiendo la hidratación de los iones y considerando a los cationes hidratados como ácidos.

d) Al señalar que las propiedades ácidas y básicas pueden manifestarse en cualquier disolvente, despoja al agua del carácter de disolvente único.

e) Considera ácidos a las sustancias insolubles en agua que en otros disolventes manifiestan propiedades ácidas.

f) Excluye los conceptos de «sal», de «neutralidad» de los disolventes y de «neutralización».

h) Restringe a las sustancias con hidrógeno la posibilidad de ser ácidos y por lo tanto excluye el SO_2 , SO_3 , CO_2 , Cl_3B , Cl_4Sn , etc., que poseen propiedades similares a las de las sustancias que considera ácidos adoptando así la criticable posición de considerar un «principio acidificante elemental».

La teoría protónica ha sido muy bien acogida por los químicos, de manera especial en lo referente a su adopción en la enseñanza. En los artículos de H. N. Alyea (⁴) se encuentran un proyecto de nomenclatura y una exposición del sistema de Brönsted.

TEORIA DE LOS SISTEMAS DE DISOLVENTES

Desde un punto de vista formal, los ácidos, bases y oxisales del sistema de Arrhenius pueden considerarse como derivados del agua.

La «molécula» de una base como el hidróxido de potasio deriva de una molécula de agua en la que un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por un átomo de potasio, mientras que un ácido es formalmente un hidróxido de un elemento o radical negativo, por ejemplo: $\text{NO}_3\text{H} = \text{OH} \cdot \text{NO}_2$. Una oxisal es un derivado del agua en que un átomo de hidrógeno está

reemplazado por un átomo de elemento metálico o por un radical monovalentes, mientras que el otro átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de elemento no metálico o radical monovalentes. Desde el punto de vista de E. C. Franklin⁽⁸⁾, que debe considerarse como el iniciador de la teoría de los sistemas de disolventes pues señaló por primera vez la gran similitud de las reacciones que tiene lugar en agua y en amoníaco líquido, los ácidos, las bases y sales oxigenadas pueden considerarse como derivados del agua y por tales razones los llama acuooácido, acuobases y acuosales, respectivamente. Las bases reaccionan con los ácidos engendrando sales, así por ejemplo:

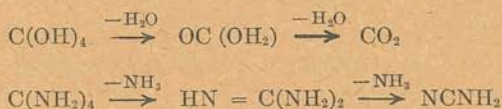


La ecuación indicada puede considerarse que representa la acción de la acuobase hidróxido de potasio sobre el ácido acuonítrico para formar acuonitrato de potasio y agua.

Como claramente lo mostrara Franklin, las propiedades a las que debe el agua su situación privilegiada entre los disolventes se manifiestan también en el amoníaco líquido y por lo tanto podría esperarse que la analogía de propiedades entre el amoníaco y el agua se manifestase también entre los derivados del amoníaco y del agua. Es decir: cabría encontrar compuestos que se encuentren formalmente vinculados al amoníaco como lo son al agua, las acuobases, los acuooácidos y las acuosales y que constituyesen entonces un sistema-amoníaco de compuestos análogos a los del agua. Tales presunciones tienen ahora una clara realidad, pues el estudio de reacciones en amoníaco líquido ha conducido al reconocimiento de gran número de sustancias que realmente son ácidos, bases y sales del sistema-amoníaco. Las sustancias que se hallan vinculadas al amoníaco como lo están los hidróxidos al agua son las bases del sistema-amoníaco y que pueden en forma apropiada llamarse bases amono o amonobases. Así por ejemplo, la potasioamida (NH_2K) y la plomoimida (NHPb) son bases amono y los nitruros metálicos (como NK_3), comparables a los óxidos básicos del sistema-agua, son nitruros básicos. Los compuestos de sustitución de un átomo de hidró-

geno en la molécula de amoníaco por átomos de elementos negativos y los productos parcialmente desamoniados (es decir que han perdido amoníaco) son los ácidos del sistema-amoniaco, es decir son los amonoácidos. Los productos finales de desamoniación son análogos a los óxidos ácidos o anhídridos del sistema-agua y pueden ser llamados ácidos anamónidos.

Para comprender claramente lo expuesto pueden compararse:



El ácido ortocarbónico es un acuoácido y sus productos de desolvatación son primero ácido carbónico y luego anhídrido carbónico. El compuesto $\text{C(NH}_2)_4$ es un ácido amonocarbónico y por desolvatación (desamoniación) da sucesivamente guanidina y cianamida. Estas relaciones formales expresan además comportamientos reales pues las amidas metálicas son efectivamente bases amono mientras que la guanidina y la cianamidas son ácidos amonocarbónicos. Ello se prueba porque estos últimos en solución en amoníaco líquido reaccionan con las amidas y con algunos metales para formar amonocarbonatos. Así, por ejemplo, se conocen las siguientes reacciones:



Además las bases amono y los amonoácidos en solución en amoníaco líquido provocan los cambios de color sobre indicadores análogamente a lo observado en soluciones acuosas de acuoácidos y acuibases. Así, por ejemplo, una solución de fenolftaleína en amoníaco líquido es incolora como en la solución acuosa neutra o ácida del mismo indicador, pero basta el agregado de solución de NH_2K en amoníaco líquido para que aparezca instantáneamente el color rojo característico de las soluciones acuosas alcalinas de fenolftaleína. El agregado de solución de cianamida en amoníaco líquido provoca rápida-

mente la desaparición del color rojo en forma análoga a la observada en soluciones acuosas por acidificación de una solución alcalina que contiene fenolftaleína. Además la experiencia prueba que las soluciones en amoníaco líquido de NH_2K y cianamida así como las de las sales resultantes de la interacción de NH_2K con los amonoácidos forman soluciones conductoras en forma enteramente similar a lo que ocurre con los correspondientes acuocompuestos en soluciones acuosas.

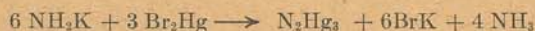
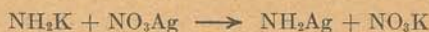
Esta breve exposición de hechos permite establecer definitivamente un sistema-amoníaco de ácidos, bases y sales, similar al sistema-agua.

Es conveniente indicar algunas propiedades y métodos de preparación de amonobases y nitruros básicos que son análogas a las observadas en soluciones acuosas por los hidróxidos y óxidos básicos. El potasio reacciona con el amoníaco generando NH_2K y asimismo con el agua formando OHK , con desprendimiento de gas hidrógeno en ambos casos. Las respectivas reacciones



muestran una clara analogía.

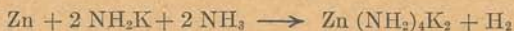
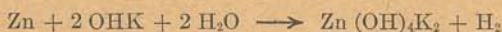
Así como el hidróxido de potasio actúa sobre ciertas soluciones acuosas de sales provocando la precipitación de hidróxidos y óxidos (caso de las sales cúpricas y argénticas), la amida potásica agregada a soluciones de sales de metales pesados en amoníaco líquido de precipitados de amidas o de imidas o de nitruros. Como ejemplos pueden citarse



Además el anfoterismo de ciertos hidróxidos como $(\text{OH})_2\text{Pb}$, $(\text{OH})_2\text{Zn}$ y $(\text{OH})_3\text{Al}$, que se disuelven en soluciones de OHK , se manifiestan en amoníaco líquido con $(\text{NH}_2)_2\text{Zn}$, NHPb y NH_2AlKH . En efecto el agregado a estas solucio-

ciones de NH_2K provoca la formación de las correspondientes amonosales: amonoplumbito, amonocincato y amonoaluminato de potasio.

Los metales cinc y aluminio se disuelven en agua y en amoníaco líquido por acción de ácidos y bases liberando en todos los casos hidrógeno; por ejemplo pueden citarse las siguientes reacciones:



Se sabe que a causa de la acción hidrolítica del agua la preparación de aluminatos, plumbitos y cincatos alcalinos al estado sólido es muy dificultosa. En franco contraste con ese comportamiento está el hecho experimental de que las correspondientes amonosales en amoníaco líquido pueden obtenerse fácilmente en forma de sólidos perfectamente cristalizados y de constitución definida.

Es muy interesante observar que mientras en el agua las propiedades anfóteras se manifiestan en muy pocos hidróxidos, en amoníaco líquido el número de amidas metálicas que reaccionan con NH_2K es muy grande. No sólo han sido preparados amonocincato, amonoplumbito y amonoaluminato de potasio, sino que la lista de tales compuestos ha sido extendida para incluir cadmiato, cuprito, argentato, manganito, taliato, níquelito, magnesiato, bariato, estronciato, sodiato y litiato de potasio. Los correspondientes acuocompuestos se forman únicamente en ausencia de agua (cuando los metales u óxidos metálico se atacan con hidróxido de potasio fundido).

En forma análoga puede enumerarse un conjunto de reacciones que efectúan los amonoácidos en amoníaco líquido en neto paralelismo a lo observado en agua con los acuooácidos.

Estudios similares realizados en disolventes aprotónicos (SO_2 , Cl_2SeO , Cl_2CO) permitieron observar reacciones for-

malmente similares a las ácido-básicas ya conocidas en las soluciones acuosas de manera que pueden considerarse esos disolventes como «padres» o «matrices» de ácidos, bases y sales. Tal suposición es el fundamento de la llamada teoría de los sistemas de disolventes que impone definiciones de ácidos, bases y sales admitiendo que ciertos disolventes (los líquidos: sulfuro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno, metano, agua, ácido acético, cloruro de sulfurilo, oxiclurouro de selenio, oxiclururo de azufre y amoníaco) son «padres» de solvoácidos, solvobases y solvosales. Las definiciones propuestas varían según los autores; así por ejemplo A. F. Germann ⁽⁹⁾ propone las siguientes:

«Un solvente «padre» es la substancia de la que se deriva un sistema de solvoácidos, solvobases y solvosales.

Un solvoácido es el producto de adición formado entre moléculas del disolvente y de uno de sus derivados ligeramente polar. Las propiedades de las soluciones de los solvoácidos son: separar por cristalización solvatos cristalinos, conducir la corriente eléctrica, contener cationes iguales a los del disolvente padre y aniones que poseen el átomo característico del solvoácido y los átomos del anión del disolvente «padre».

Una solvobase es un electrolito que en un disolvente «padre» da cationes que son simplemente iones metálicos y aniones iguales a los aniones del disolvente «padre».

Una solvosal es el electrolito producido cuando un solvoácido reacciona con un metal o con una solvobase de la misma o de otro disolvente «padre».

Cady y Elsey ⁽¹⁰⁾ definen un ácido como un soluto que origina un catión característico del disolvente, y una base como un soluto que origina un anión característico del disolvente.

Desde el punto de vista de esta teoría ClH , BrH y CNH no son solvoácidos en ningún disolvente; F_3SiH_2 es solvoácido en soluciones en FH , pero no en H_2O ; la cianamida es un solvoácido en NH_3 pero no en H_2O ; AsS_3H_3 es un solvoácido en SH_2 . Los fluoruros y cloruros son solvobases en sus respectivas soluciones en FH , ClH , pero no en H_2O . Son solvobases los hidróxidos en soluciones acuosas, los sulfuros alcalinos en so-

luciones en sulfuro de hidrógeno, y N_2Cu_3 , NHPb y NH_2K , en soluciones en amoníaco líquido.

En el cuadro adjunto figuran diversas reacciones de neutralización de ácidos y bases en diferentes solventes

Disolvente	Acido	+	Base	→	Sal	+	Solvente
H_2O	Br^- , H_2O^+		OH^- , K^+		Br^- , K^+		2 H_2O
NH_3	Br^- , NH_4^+		NH_2^- , K^+		Br^- , K^+		2 NH_3
EtOH	Br^- , EtOH_2^+		EtO^- , K^+		Br^- , K^+		2 EtOH
SO_2	2 Br^- , SO^{++}		SO_3^{--} , 2 K^+		2 Br^- , 2 K^+		2 SO_2

En los ejemplos considerados los ácidos derivan de la reacción del BrH con el disolvente y las bases son, respectivamente, OHK , NH_2K , EtOH , SO_3K_2 , que experimentan solvatación y disociación electrolítica en los diversos disolventes.

La teoría de los sistemas de disolventes tiene el mérito de destacar que el carácter ácido de una sustancia no está limitado por la posibilidad de ser dadora de protones como se postula en el sistema de Brönsted, pero a pesar de ello no ha encontrado favorable acogida entre los químicos. Como razones de esta actitud se señalan: a) La importancia limitada que en la práctica tienen los sistemas no-agua. b) Que el abandono de la teoría de los ácidos con hidrógeno supone la adopción de un sistema demasiado general para prestar real utilidad en la práctica. c) Que a pesar de su generalidad, esa teoría parece ignorar el hecho de que sustancias como amoníaco y trióxido de azufre se comportan como base y ácido respectivamente, aún en ausencia de disolventes, y en ello no se muestra mejor que la teoría clásica. d) Que esta teoría es en gran parte un formalismo vacío incapaz de suministrar conocimiento acerca del mecanismo de las reacciones entre ácidos y bases.

TEORIA ELECTRONICA ⁽¹¹⁾

SISTEMA DE LEWIS. — G. N. Lewis, fundador de la teoría electrónica de ácidos y bases retoma el punto de vista primitivo de considerar ácido a toda sustancia que, como el

ácido clorhídrico neutraliza el hidróxido de sodio u otra base, y base a cualquier substancia que neutraliza el ácido clorhídrico u otro ácido (¹², ¹³).

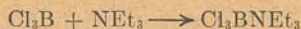
Lewis expresa categóricamente su disconformidad con el criterio restringido y arbitrario de llamar ácido sólo a ciertos compuestos hidrogenados y dice al respecto: « Restringir el grupo de los ácidos a aquellas substancias que contienen hidrógeno interfiere tan seriamente con el conocimiento sistemático de la Química como sería la restricción del término « agente oxidante » a substancias que contienen oxígeno ». Considera por lo tanto, que no existe un átomo que sea el soporte del principio acidificante de una molécula y que la diferencia entre el carácter ácido o básico de una substancia depende exclusivamente de la estructura electrónica de sus moléculas o iones. Establece los fundamentos de la primera teoría electrónica de ácidos y bases afirmando:

« Una molécula básica es aquella que tiene un par electrónico que puede entrar en la órbita de electrones de valencia de otro átomo constituyendo una unión semipolar o de coordinación.

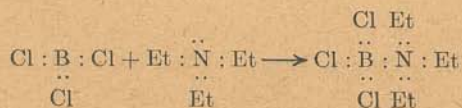
Una molécula ácida es aquella capaz de recibir un par electrónico en la órbita de los electrones de valencia de uno de sus átomos.

La neutralización consiste en el establecimiento de una unión semipolar entre las moléculas del ácido y de la base ».

Si, como propuso Sigdwick (¹⁵), se llama *dadora* (o *donora*) la agrupación atómica que cede un par electrónico y *acceptora* la que lo recibe, puede verse que los ácidos son aceptores y las bases son dadoras. Estas definiciones quedan ilustradas considerando la reacción



que electrónicamente se expresa así:



El cloruro de boro es un ácido porque acepta un par electrónico de la base trietilamina y la neutralización ocurre al formarse la unión semipolar o de coordinación $B \leftarrow N$.

En el sistema de Léwis la diferencia esencial entre ácidos y bases no reside en la presencia de un elemento especial en el ácido sino en una diferencia complementaria en sus estructuras electrónicas de la misma manera como las de semejanza entre oxidantes y reductores no se debe a la presencia de un determinado elemento en el oxidante sino a una diferente capacidad de atraer electrones. El proceso de neutralización de un ácido y una base se reduce al proceso de completar el número estable de pares electrónicos del átomo que da carácter ácido a la molécula.

Estudiando desde este punto de vista los ácidos y bases se encuentra que sólo un pequeño número de elementos puede conferir propiedades básicas a una molécula; ellos son: oxígeno, nitrógeno, flúor, cloro, bromo y yodo. Por otra parte casi todos los elementos pueden actuar como ácidos; las únicas excepciones son los gases raros, los metales alcalinos y alcalino-térreos de alto peso atómico.

En la tabla adjunta figura una lista de reacciones entre ácidos y bases:

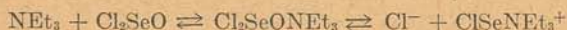
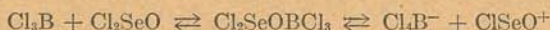
Acido	Base	Productos de la neutralización
ClH	H_2O	$Cl^- + H_3O^+$
H_2O	NH_3	$OH^- + NH_4^+$
SO_3	H_2O	SO_4H_2
H_2O	C_6H_5N	$OH^- + C_6H_5NH^+$
ClH	NH_3	$Cl^- + NH_4^+$
H_3O^+	OH^-	$2 H_2O$
Cl_4Sn	$2 Cl^-$	Cl_6Sn^-
Cu^{++}	$4 NH_3$	$Cu(NH_3)_4^{++}$
Hg^{++}	$4 I^-$	I_4Hg^-
Cl_3Al	Cl_2CO	$Cl_4Al^- + ClCO^+$
Cl_3B	C_6H_5N	$Cl_3BN C_6H_5$
Cl_4Sn	$2 Cl_2SeO$	$Cl_6Sn^- + 2 ClSeO^+$
Cl_3SeO	C_6H_5N	$Cl^- + C_6H_5NSeOCl^+$

Algunas de estas neutralizaciones pueden realizarse en ausencia de disolvente (por ejemplo $Cl_3B + C_6H_5N \rightarrow C_6H_5N BCl_3$)

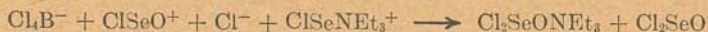
pero habitualmente tienen lugar en solución. A este respecto los disolventes se clasifican en: a) inertes (benceno, tetracloruro de carbono y clorobenceno); b) autoionizables (agua, amoníaco, dióxido de azufre, cloruro de carbonilo y oxiclорuro de selenio); c) no autoionizables pero que reaccionan con ácidos y bases (éter y piridina).

Cuando el disolvente es inerte actúa sobre los solutos como un diluyente y los productos de la neutralización de ácidos y bases resultan directamente de la reacción entre el ácido y la base.

En el proceso de disolución de un ácido o de una base en un disolvente autoionizable tiene lugar una reacción con el disolvente; así por ejemplo en las soluciones de cloruro de boro en oxiclорuro de selenio y de trietilamina en ese mismo líquido ocurren las siguientes reacciones:



Cuando se reúnen esas dos soluciones tiene lugar la neutralización del ácido Cl_3B con la base NEt_3 originándose Cl_2SeO y $\text{Cl}_2\text{SeONeEt}_3$, de acuerdo a la ecuación



Los mismos productos se forman cuando la reacción se lleva a cabo directamente (en ausencia de disolvente) o en un disolvente inerte.

Cuando el disolvente no es autoionizable ni inerte reacciona con la base o con el ácido; así por ejemplo, en la solución de Cl_3B en éter ocurre la reacción



porque el átomo de oxígeno del éter puede actuar como dador frente al átomo de boro del cloruro de boro constituyendo la unión semipolar oxígeno \rightarrow boro.

Como criterios fenomenológicos de ácidos y bases Lewis señala como los más importantes los siguientes:

a) Cuando un ácido y una base se combinan el proceso de combinación o de neutralización es rápido.

b) Un ácido o una base reemplazan a un ácido o una base más débiles de sus compuestos.

c) Los ácidos y las bases pueden ser titulados entre sí mediante el uso de indicadores.

d) Tanto ácidos como bases desempeñan un rol muy importante por su acción como catalizadores en procesos químicos diversos.

Los compuestos que responden a estas condiciones son ácidos o bases primarios.

Lewis estudia otros tipos de ácidos y bases que llama secundarios; son aquellos que no son ácidos o bases en su estado energético normal pero que se comportan como tales mediante alguna excitación. El anhídrido carbónico, los cloruros y anhídridos de ácidos orgánicos son ácidos secundarios.

Lewis ha efectuado gran número de experiencias con sus ácidos y bases en disolventes que no permiten la formación de ácidos hidrogenados y en ellas obtuvo netos cambios de color en los indicadores y titulaciones tan precisas como las que se observan en la clásica neutralización en soluciones acuosas. Como ejemplos pueden citarse las titulaciones de soluciones de piridina y de metil amina con soluciones de tetracloruro de estaño y de perclorato de plata empleando diversos indicadores. Los colores observados en estas circunstancias son diferentes en los distintos disolventes, pero en un disolvente y con un indicador dado sólo dependen de la condición ácida o básica de la solución. Por ejemplo, el azul de timol disuelto en acetona anhidra da con las bases color amarillo mientras que con los ácidos ClO_4 , Ag , SO_3 , ClH , Cl_4 , Sn y Cl_3B da color rojo vivo. Para eliminar la posibilidad de que los resultados pudiesen atribuirse a la presencia de impurezas de ácidos hidrogenados en los reactivos Lewis utilizó disolventes perfectamente deshidratados e indicadores sin hidrógenos lábiles tales como cianina, cristal violeta y amarillo manteca. Las experiencias realizadas en estas condiciones dieron idénticos resultados que las anteriores.

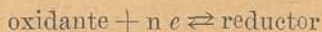
El sistema de Lewis incluye los ácidos y bases del sistema de Brönsted. En efecto, para Brönsted el comportamiento ácido de una sustancia se manifiesta cuando uno de sus protones se solvata o se une a una base mientras que la manifestación de carácter básico de una sustancia tiene lugar cuando adiciona protones; ahora bien, en todos los casos esos procesos involucran el establecimiento de una unión semipolar y por lo tanto deben considerarse como ácidos y bases del sistema de Lewis.

Para Lewis son ácidos: Ag^+ , H^+ , Cu^{++} , Fe^{+++} , NH_4^+ , ClH , SO_3 , Cl_3B , Cl_4Sn , CO_2 , ClO_4Ag , F_3B , trinitrobenceno, trinitrotolueno, mientras que son bases: OH^- , CN^- , NH_3 , β -caroteno, difeniletileno asimétrico, difenildodecaexano simétrico, $\text{S}^{=}$, I^- , SCN^- , OEt_2 y NEt_3 .

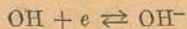
El sistema de Lewis al explicar electrónicamente el rol de los diferentes disolventes en las reacciones entre ácidos y bases contribuye a aclarar su participación en los procesos ácido-básicos.

SISTEMA DE USANOVICH. — Una contribución reciente al problema de ácidos y bases es la ofrecida en el año 1939 por el químico soviético M. Usanovich ⁽¹⁴⁾ al adoptar las ideas de C. K. Ingold expuestas en su importante trabajo «La teoría electrónica de reacciones orgánicas» ⁽¹⁵⁾.

Ingold se propuso establecer una generalización del concepto de óxidoreducción para lo cual aborda el problema en la siguiente forma: Un proceso redox puede formularse mediante la ecuación

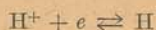


que muestra que el agente reductor cede n electrones al oxidante. Ahora bien, si se comparan las fórmulas electrónicas del anión OH^- y del OH resulta que la reacción necesaria para pasar de uno a otro



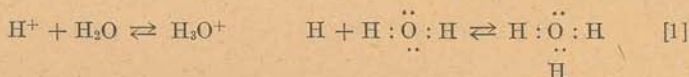
no es más que un caso particular de un proceso redox. Ade-

más, como el protón es la forma oxidada del átomo de hidrógeno la reacción

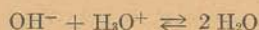


es un proceso redox.

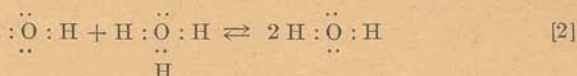
El proceso de hidratación del protón conduce a la formación del ión hidronio de acuerdo al esquema



El doble equilibrio ácido-base

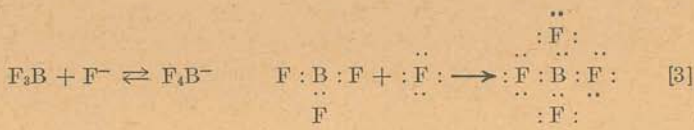


se expresa electrónicamente así:



El examen de este esquema electrónico permite describir la reacción del OH^- con el H_3O^+ como el establecimiento de una unión entre un átomo de hidrógeno del H_3O^+ con el átomo de oxígeno del OH^- mediante un par electrónico propio del OH^- .

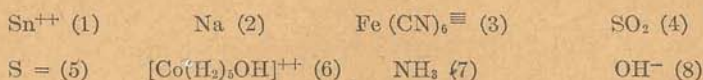
La reacción



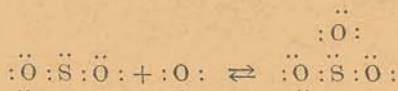
es de igual tipo que la anterior, pues en este caso el F^- se une al F_3B mediante un par electrónico propio que comparte con el átomo de boro al constituir el ión F_4B^- .

Desde el punto de vista electrónico las reacciones [1], [2] y [3] difieren de los procesos redox únicamente en que en los primeros se establece una coparticipación de electrones, mientras que en los últimos hay una completa transferencia de electrones. Dada la estrecha similitud entre ambos tipos de procesos de intercambio de electrones, Ingold los ha incluido conjuntamente en su sistema de reactivos. Ingold cla-

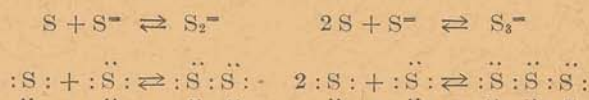
sifica los reactivos en *nucleófilos* y *electrófilos*. Las sustancias que ceden electrones o los comparten con un átomo o un ión son reactivos nucleófilos; por ejemplo:



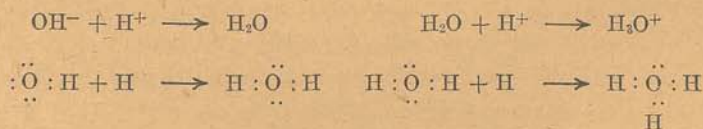
Los reactivos 1, 2 y 3 actúan como típicos agentes reductores en el sentido restringido del término, pues al actuar como tales ceden 2, 1 y 1 electrones respectivamente. Los cinco reactivos restantes actúan compartiendo pares de electrones propios con otros átomos. El comportamiento del reactivo se manifiesta en la reacción $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ cuyo esquema electrónico es



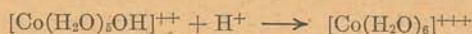
El anión S^- aunque exhibe propiedades reductoras (se oxida generando $\text{SO}_4^{=}$) se caracteriza principalmente por su tendencia a la coordinación con algunos átomos o iones; la capacidad de los sulfuros alcalinos de disolver azufre y los sulfuros de arsénico y antimonio no es más que una manifestación de aquella propiedad. Como ejemplo puede desarrollarse electrónicamente un esquema del proceso de disolución de azufre en soluciones acuosas de sulfuros



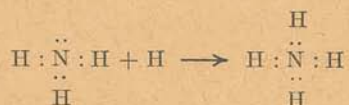
Los reactivos 6, 7, 8 no actúan normalmente como agentes reductores pero muestran su actividad nucleófila al combinarse con protones u otros núcleos atómicos. Así el OH^- puede hacer partícipe al protón de dos o cuatro de sus electrones originando respectivamente H_2O y H_3O^+ .



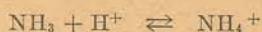
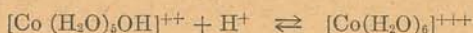
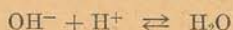
El catión hidroxopentacuocobáltico fija protones dando el catión trivalente hexacuocobáltico de acuerdo al esquema



Por último, la propiedad del amoníaco de fijar el protón engendrando el ión NH_4^+ tiene este esquema electrónico



Reuniendo estas ecuaciones resulta

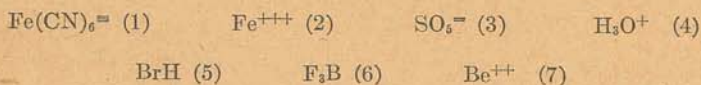


Si se comparan estas ecuaciones con la que define el sistema de Brönsted



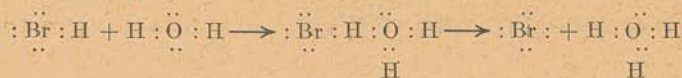
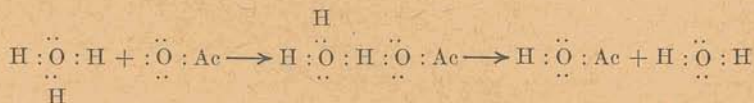
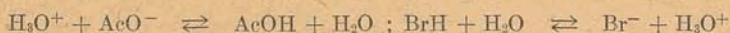
resulta que los reactivos nucleófilos 5, 6, 7 y 8 son bases en el sistema de Brönsted y por lo tanto puede afirmarse que «todas las bases son reactivos nucleófilos». Resulta así que la basicidad o sea la capacidad de fijar protones debe considerarse como un caso especial de capacidad de unión de núcleos atómicos en general, es decir, de nucleofilia.

Los reactivos electrófilos de Ingold son los que adquieren electrones o comparten electrones que previamente pertenecían a otro ión o molécula. Los siguientes reactivos son electrófilos

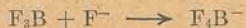


En correspondencia con la clasificación de reactivos nucleófilos que ya ha sido expuesta, los reactivos electrófilos pue-

den clasificarse de acuerdo a si se apropian completamente de electrones o si adquieren una participación en dobles electrónicos de átomos extraños. Los reactivos de la primera categoría cuyos ejemplos en la lista dada son 1 y 2 corresponden a los llamados « oxidantes », mientras que los cinco restantes pertenecen a la categoría de los reactivos electrófilos que normalmente actúan por coparticipación de uno o más dobles electrónicos. El reactivo 3 actúa como oxidante originando en su descomposición SO_4^- y oxígeno. Los reactivos 4, 5, 6 y 7 sólo pueden ser considerados como agentes oxidantes en sentido generalizado y a su vez pueden subdividirse según si sus órbitas electrónicas están completas o no. Los primeros (reactivos 4 y 5) al fijar uno o más dobles electrónicos sufren una descomposición, mientras que los segundos (reactivos 6 y 7) originan un nuevo producto. Como reacciones donde los reactivos 4 y 5 al fijar un par electrónico se desdoblan pueden citarse



En cambio, los reactivos 6 y 7 cuyas órbitas de electrones de valencia no se hallan completas pueden compartir nuevos dobles sin sufrir una descomposición. Tal comportamiento se manifiesta en las reacciones



Si se examina la serie de reactivos electrófilos se observa que los señalados con 4 y 5 son ácidos en el sistema de Brönsted. Resulta así que la manifestación de la acidez no es más que la expresión de un caso particular de electrofilia.

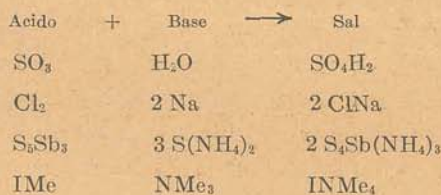
De la misma manera que para Brönsted el carácter ácido o básico de una partícula es formalmente independiente de su estado eléctrico, así para Ingold el carácter de reactivo electrófilo o nucleófilo no está restringido por su polaridad; es decir tanto el sistema de Brönsted como el de Ingold reposan substancialmente en el comportamiento químico.

Debe agregarse que un cierto número de reactivos pueden ser ya nucleófilos o electrófilos según las circunstancias, en forma análoga al comportamiento del agua que puede actuar como base o como ácido fijando o perdiendo un protón. El ión nitrito es un ejemplo de tal tipo de reactivo.

De las ideas de Ingold se pasa al sistema de Usanovich identificando el carácter ácido de un reactivo con la electrofilia y la nucleofilia con la basicidad. Es decir Usanovich llama *ácidos a todos los reactivos electrófilos y bases a todos los reactivos nucleófilos*. Los procesos redox quedan comprendidos así como un caso especial de comportamiento ácido-base.

Para Usanovich son bases los reactivos capaces de ceder electrones o de producir aniones o de adicionar cationes, son ácidos los reactivos que pueden engendrar cationes o adicionar aniones o electrones libres; la reacción entre un ácido y una base es una neutralización y en ella se produce una sal.

He aquí algunas reacciones de neutralización en el sistema de Usanovich:



El sistema de Usanovich constituye una teoría electrónica generalizada de ácidos y bases que vincula estrechamente de manera lógica y coherente las reacciones redox con las reacciones ácido-base, suprime la ilógica necesidad de un elemento especial como fundamento del carácter ácido de una sustancia tal como postula la vieja teoría de Arrhenius y el sistema

de Brönsted, y está en concordancia con el amplio carácter empírico de ácidos y bases reconocido por los químicos desde fines del siglo XVIII.

SISTEMA DE LUDER. — W. F. Luder ^(11,16) que es un decidido partidario de la teoría electrónica de ácidos y bases, considera sin embargo, que la inclusión de los oxidantes dentro del grupo de los ácidos y de los reductores en el grupo de las bases como lo establece el sistema de Usanovich es poco justificada. Estima más correcto considerar los ácidos y los oxidantes como tipos de reactivos electrófilos y las bases y los reductores como tipos de reactivos electrodónicos o electrodóticos. Estos neologismos derivan de la palabra griega « didomi » (dar) y expresan mejor la tendencia de bases y reductores a perder o ceder electrones que el término « nucleófilos » ya que éste describe mal el carácter de los agentes reductores. Afirma por ello: « Reactivos electrófilos son aquellos que tienden a ganar electrones en las reacciones consideradas. Reactivos electrodóticos son los que tienden a perder electrones. Algunos reactivos pueden ser electrófilos bajo un conjunto de condiciones mientras que bajo otro conjunto de condiciones los mismos reactivos pueden ser electrodóticos. Cuando un reactivo actúa como un ácido o como un agente oxidante manifiesta ser electrófilo. Cuando actúa como una base o un agente reductor es electrodótico.

Ácidos y agentes oxidantes son aceptores de electrones; un ácido acepta una participación en un par de electrones retenidos por una base, mientras que un agente oxidante toma completamente los electrones cedidos por un agente reductor. Ambos son electrófilos y en muchos casos pueden actuar ya como ácidos o agentes oxidantes. Bases y agentes reductores son dadores de electrones. Una base cede una participación en un par de electrones a un ácido mientras que un agente reductor abandona completamente electrones a un agente oxidante. Ambos son electrodóticos y en algunos casos pueden actuar ya como bases o como agentes reductores.

Es un hecho experimental que la misma sustancia puede, bajo condiciones adecuadamente elegidas, actuar como un áci-

do, una base, un agente oxidante o un agente reductor. Por ejemplo el agua actúa como un ácido frente al amoníaco, como un agente oxidante frente a metales activos, (sodio, potasio, etc.) y como un agente reductor frente al flúor. El agua no solamente es anfótera sino que es además un reductor y un oxidante. Esto es cierto también para otras sustancias aparte del agua. Por ello la mayoría de los reactivos no pueden ser clasificados como ácidos o bases, o como reductores u oxidantes. Su comportamiento depende de las circunstancias especiales de una reacción particular. Así las palabras electrófilo y electrofílico son términos relativos dependientes de condiciones. Ellas se refieren al comportamiento de una sustancia tal como actúa en la reacción particular que se considera » ⁽¹⁶⁾.

Así, por ejemplo, el ión H_3O^+ actúa como un agente oxidante al reaccionar con un metal activo como el sodio ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$), pero se comporta como un ácido frente al OH^- porque comparte un par de electrones de éste ($\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$).

Por lo tanto una reacción es un proceso redox cuando involucra una transferencia total de electrones, pero es una neutralización entre un ácido y una base cuando el reactivo electrofílico comparte electrones con el reactivo electrófilo.

El establecimiento de la estrecha relación existente entre los procesos de óxido-reducción y de ácido-base que representa en la actualidad la solución más feliz dado el problema de ácidos y bases, queda claramente expresada por las palabras de Luder:

« Acidez y poder oxidante son meramente diferentes manifestaciones de la tendencia electrófila de átomos, moléculas o iones. Basicidad y poder reductor son correspondientemente diferentes manifestaciones de la tendencia electrofílica de átomos, moléculas o iones. Estos términos son enteramente relativos. Dependen de la reacción particular considerada. Algunas sustancias pueden comportarse en alguna de las cuatro maneras dependiendo de la otra sustancia en la reacción.

La realización de que no hay « principio acidificante elemental » es tan importante para el entendimiento de la Quí-

mica como lo fué el correspondiente descubrimiento que el oxígeno no es necesario en las reacciones de óxidorreducción.

Cuando la naturaleza fundamental de ácidos y bases es entendida de este modo las relaciones entre acidez y basicidad, y poder reductor y oxidante resulta evidente» ⁽¹⁶⁾.

CONCLUSIONES

La conclusión de Luder en su estudio de la teoría electrónica de ácidos y bases constituye un claro juicio crítico comparativo de las tres teorías modernas de ácidos y bases que es adecuado para fijar el estado del problema en la actualidad. Dice Luder: «La teoría electrónica de ácidos y bases ofrece una interpretación más lógica y más fundamental que cualquiera otra. Ninguna porción de hechos experimentales es ignorada por ella. Se funda en el comportamiento experimental sin ninguna noción preconcebida acerca de la dependencia de la acidez de la presencia de un elemento particular. Provee una definición general que atribuye las propiedades distintivas de ácidos y bases a las moléculas en sí, independientemente del disolvente. Explica estas propiedades en términos de una simple diferencia inherente a la estructura electrónica. Las otras dos modernas teorías son meramente aspectos limitados de la teoría electrónica de ácidos y bases.

Los aceptores de protones de la teoría de Brönsted aceptan protones porque, como la molécula de amoníaco, tienen un par de electrones que pueden ser empleados en una unión de coordinación con un protón o con cualquier otro ácido. Experimentalmente no hay más justificación para llamar ácido al cloruro de hidrógeno que la que hay para llamar ácidos al trióxido de azufre y al cloruro de aluminio.

La teoría de los sistemas de disolventes es simplemente una descripción de la manera en que ácidos y bases se comportan en disolventes anfóteros. Todo ácido que acepta un par electrónico de un disolvente anfótero provoca un incremento en la concentración de cationes del disolvente. Toda base que da un par electrónico a un disolvente anfótero causa un incremento en la concentración de aniones del disolvente. El hidróxido de sodio

en el agua y la amida sódica en amoníaco líquido son bases típicas, porque las concentraciones de aniones del disolvente son aumentadas por agregado directo de los mismos iones. Las propiedades «típicas» de ácidos y base son grandemente debidas a ese efecto de ácidos y bases sobre disolventes anfóteros. Estas propiedades son consideradas típicas porque hemos limitado demasiado nuestra atención a las propiedades de ácidos y bases en agua pero aún estas típicas propiedades se comprenden mejor en términos de la nueva teoría.

La teoría electrónica ofrece grandes posibilidades en el estudio posterior de la catálisis. También resuelve la dificultad del significado de neutralización. Una escuela contemporánea sostiene que la neutralización es inseparable de la formación de sal; la otra escuela considera que no existe la neutralización sino que siempre un ácido y una base reaccionan para formar un nuevo ácido y una nueva base. La nueva teoría reconcilia los dos extremos. La neutralización consiste en la aceptación por un ácido de un par electrónico de una base para formar una unión de coordinación entre ellos. Sin embargo se mantiene la posibilidad de reemplazo de un ácido o una base por un ácido o una base más fuerte.

Ácidos y bases son idénticos con los aceptores y dadores (donores) de pares electrónicos de Sidgwick. Tal extensión de nuestras ideas de ácidos y bases conduciría por lo menos a tan gran correlación como lo hizo la correlación similar de las ideas de agentes oxidantes y reductores. Además, los nuevos conceptos resultan con un mayor grado de sistematización al permitir una clara interpretación de las relaciones entre ácidos, bases, agentes oxidantes y agentes reductores » ⁽¹¹⁾.

BIBLIOGRAFIA

1. N. F. HALL. — *J. Chem. Ed.*, **17**, 124 (1940).
2. T. M. LOWRY. — *Chem. and Ind.*, **42-43**, (1923); *Trans. Faraday Soc.*, **20**, No 18, (1924).
3. J. N. BRÖNSTED. — *Rec. trav. chim.*, **42**, 718, (1923); *J. Phys. Chem.*, **30**, 777, (1926); *Berichte*, **61**, 2049, (1928); *Chem. Rev.*, **5**, 231, (1928); *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 59, (1929); *Z. angew. Chem.*, **43**, 229, (1930); *Z. phys. Chem.*, **169 A**, 52, (1934).
4. H. N. ALYEA. — *J. Chem. Ed.*, **16**, 206 y 535, (1939).

5. N. F. HALL y colaboradores. — *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3047 y 3062, (1927); **50**, 2367, (1928), y **52**, 5115, (1930).
6. J. N. BRÖNSTED y colaboradores. — *Z. phys. Chem.*, **113 A**, 389, (1924); **117 A**, 299 (1925), y **169 A**, 379, (1934); *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 193, (1927).
7. J. N. BRÖNSTED y E. A. GUGGENHEIM. — *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2554, (1927).
8. E. C. FRANKLIN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **27**, 820; (1905), y **46**, 2137, (1924).
Am. Chem. J., **47**, 285, (1912).
9. A. F. O. GERMANN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2461, (1925), *Science*, **61**, 71, (1925).
10. H. P. CADY y H. M. ELSEY. — *J. Chem. Ed.*, **5**, 1425, (1928).
11. W. F. LUDER. — *Chem. Rev.*, **27**, 547, (1940).
12. G. N. LEWIS. — *Valence and the structure of atoms and molecules* (1923); *J. Franklin Inst.*, **226**, 293 (1938); *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 762, (1916).
13. G. N. LEWIS y G. T. SEABORG. — *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1886 y 1894, (1939), y **62**, 2122, (1940).
14. M. USANOVICH. — *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), **9**, 182, (1939); *C. A.*, **33**, 6688^a, (1939).
15. C. K. INGOLD. — *Chem. Rev.*, **15**, 225, (1934); N. V. SIGDWICK « *The electronic theory of valency* » (1927).
16. W. F. LUDER. — *J. Chem. Ed.*, **19**, 24, (1942).

POTENCIAL DE UN SISTEMA REDOX EN EL PUNTO DE EQUILIBRIO DE UNA REACCION

En la Química Analítica Cuantitativa son frecuentes los dosajes mediante reacciones de óxido-reducción. En estos casos se encuentran simultáneamente en la solución el oxidante y su forma reducida; el reductor y su forma oxidada. Cada uno de estos pares tiene un potencial de oxidación que depende de las concentraciones de sus componentes según la fórmula de Nernst:

$$E = E_0 + f/n \log \frac{[Ox]^a}{[R]^b}$$

donde f es una constante (0,058 a 20°C), n el número de electrones que se intercambian en la reacción, y a y b el número de moléculas de cada forma (oxidada y reducida) que intervienen, de donde resulta que E_0 es el potencial de oxidación cuando $O_x = Red$.

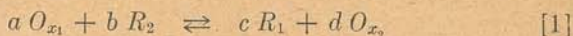
Al hacer una titulación volumétrica, las concentraciones de las cuatro formas van cambiando a medida que se agrega una solución a la otra. Los potenciales de oxidación de cada par variarán también hasta igualarse cuando los cuerpos reaccionantes estén en relación estequiométrica. El valor de esos potenciales podría dar una indicación precisa del punto de equilibrio, si se pudiera calcularlo por anticipado y medirlo.

El primer problema ha sido resuelto sólo parcialmente, cuando el número de moléculas de cada forma oxidada es igual al de su respectiva forma reducida, y en algunos casos particu-

* Cumpliendo con el propósito de estimular toda actividad de los alumnos compatible con el carácter de la Revista, publicamos este artículo realizado por un alumno de 5º Año (C. de R.).

lares (E. Müller; Die Elektrochemische Massanalyse, 1932). Aquí se tratará de resolverlo con un poco más de generalidad.

Sea la reacción redox:



Por la ley de las masas:

$$\frac{[O_{x_2}]^d \cdot [R_1]^c}{[R_2]^b \cdot [O_{x_1}]^a} = K \quad [2]$$

Por la ley de Nernst:

$$E = E_0 + f/n \log \frac{[O_{x_1}]^a}{[R_1]^c} \quad [3]$$

$$E' = E'_0 + f/n \log \frac{[O_{x_2}]^d}{[R_2]^b} \quad [4]$$

En el punto de equilibrio; $E = E'$, luego:

$$\begin{aligned} E_0 - E'_0 &= f/n \left(\log \frac{[O_{x_2}]^d}{[R_2]^b} - \log \frac{[O_{x_1}]^a}{[R_1]^c} \right) = \\ &= f/n \log \frac{[O_{x_2}]^d [R_1]^c}{[R_2]^b [O_{x_1}]^a} \end{aligned}$$

y comparando con [2]:

$$E_0 - E'_0 = f/n \log K \quad [5]$$

y como E_0, E'_0, f y n son conocidos, podemos calcular

$$K = 10^{\frac{E_0 - E'_0}{f/n}} \quad [5']$$

En el punto de equilibrio será:

$$\frac{[O_{x_2}]}{[R_1]} = \frac{d}{c} \quad [6] \quad \text{y} \quad \frac{[R_2]}{[O_{x_1}]} = \frac{b}{a} \quad [7]$$

Supongamos que el número inicial de moléculas de O_{x_1} haya sido S , y al final, s . Se han reducido entonces, $S-s$ moléculas de O_{x_1} , dando origen a s' moléculas de R_1 , siendo en general $S-s \neq s'$.

[1] nos dice que a moléculas de O_{x_1} dan origen a c moléculas de R_1 ; luego, S -s moléculas de O_{x_1} darán $(S-s) \frac{c}{a}$ de R_1 número al que acabamos de llamar s' ; es decir:

$$\frac{c}{a} (S - s) = s' \quad \text{o sea:} \quad s + \frac{a}{c} s' = S$$

Si dividimos ambos miembros por el volumen final de la solución obtendremos:

$$\frac{s}{v_f} + \frac{a}{c} \frac{s'}{v_f} = \frac{S}{v_f} \quad [8]$$

Pero

$$\frac{s}{v_f} = [O_{x_1}] \quad ; \quad \frac{s'}{v_f} = [R_1]$$

y si llamamos v_i al volumen inicial en que se hallaban disueltas las S moléculas de O_{x_1} , y C' a su concentración, tendremos:

$$\frac{S}{v_f} = \frac{S}{v_i} \frac{v_i}{v_f} = C' \frac{v_i}{v_f} = C (*)$$

y reemplazando en [8]:

$$[O_{x_1}] + \frac{a}{c} [R_1] = C \quad [9]$$

[2], [6], [7] y [8] constituyen un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas, pues a , b , c , d , C y K son conocidos.

Poniendo todo en función de O_{x_1} será:
resolver otra ecuación que será de distinto grado en cada caso,

$$[R_1] = \frac{c}{a} (C - [O_{x_1}]) \quad [10]$$

$$[R_2] = \frac{b}{a} [O_{x_1}] \quad [11]$$

$$[O_{x_2}] = \frac{d}{a} (C - [O_{x_1}]) \quad [12]$$

(*) C' , v_i o v_f , según el caso, pueden conocerse con aproximación suficiente por medio de una titulación por los métodos corrientes.

Sustituyendo en [2]:

$$K = \frac{\left(\frac{c}{a}\right)^c (C - [O_{x_1}])^c \left(\frac{d}{a}\right)^d (C - [O_{x_1}])^d}{[O_{x_1}]^a \left(\frac{b}{a}\right)^b [O_{x_1}]^b} =$$

$$= \frac{\left(\frac{c}{a}\right)^c \left(\frac{d}{a}\right)^d}{\left(\frac{b}{a}\right)^b} \frac{(C - [O_{x_1}])^{c+d}}{[O_{x_1}]^{a+b}} \quad [13]$$

De [10] y [3] se deduce:

$$E_{eq} = E_0 + f/n \log \frac{[O_{x_1}]^a}{\left(\frac{c}{a}\right)^c (C - [O_{x_1}])^c} \quad [14]$$

Luego, no hay más que despejar el valor de O_{x_1} en [13], sustituirlo en [14] y obtendremos el valor de E que buscábamos.

Como vemos, no se llega a una fórmula general en la que todas las cantidades son datos, sino que es necesario antes resolver otra ecuación que será de distinto grado en cada caso, y que por lo tanto no admite una fórmula algebraica general como solución (ni particular si el grado es superior al cuarto).

Hay un caso más general: aquel en que la sustancia oxidante viene ya acompañada por cierta concentración de su forma reducida (caso del 12, que se utiliza disuelto en IK).

Lo único que cambia entonces es que:

$$[R_1] = \frac{c}{d} [O_{x_1}] + C'' \quad \text{y} \quad C = [O_{x_1}] + \frac{a}{c} ([R_1] - C'')$$

Y por lo tanto [13] queda convertida en:

$$K = \frac{[(C - [O_{x_1}]) \frac{c}{a} + C'']^c \left(\frac{d}{a}\right)^d (C - [O_{x_1}])^d}{[O_{x_1}]^a \left(\frac{b}{a}\right)^b [O_{x_1}]^b} =$$

$$= \frac{\left(\frac{d}{a}\right)^d}{\left(\frac{b}{a}\right)^b} \frac{[(C - [O_{x_1}]) \frac{c}{a} + C'']^c (C - [O_{x_1}])^d}{[O_{x_1}]^{a+b}} \quad [13']$$

y [14] en

$$E_{eq} = E_0 + f/n \log \frac{[O_{x_1}]^a}{\left[(C - [O_{x_1}]) \frac{c}{a} + C''\right]^c} \quad [14']$$

Como sería sencillo demostrar.

Como verificación, vamos a obtener a partir de estas fórmulas las expresiones para los casos particulares que ya estaban resueltos anteriormente.

PRIMER CASO. —

$$a = c ; b = d ; C'' = 0 \quad (2 Fe^{+++} + Sn^{++} \rightleftharpoons 2 Fe^{++} + Sn^{++++})$$

Como $C'' = 0$, aplicamos la [13].

$$K = \frac{\left(\frac{a}{a}\right)^a \left(\frac{b}{a}\right)^b}{\left(\frac{b}{a}\right)^b} \left(\frac{(C - [O_{x_1}]^{a+b})}{[O_{x_1}]^{a+b}}\right) = \left(\frac{C - [O_{x_1}]}{[O_{x_1}]}\right)^{a+b}$$

$$\frac{C - [O_{x_1}]}{[O_{x_1}]} = \sqrt[a+b]{K}$$

y sustituyendo en [14]:

$$E_{eq} = E_0 + f/n \log \left(\frac{[O_{x_1}]}{C - [O_{x_1}]}\right)^a = E_0 + f \frac{a}{n} \log \frac{1}{\frac{a+b}{\sqrt{K}}} =$$

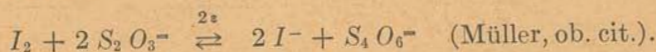
$$= E_0 - f/n \frac{a}{a+b} \log K$$

y como, por [5], era $f/n \log K = E_0 - E_0'$

$$E = E_0 - \frac{a}{a+b} (E_0 - E_0') = \frac{b E_0 + a E_0'}{a+b}$$

que es la fórmula conocida.

SEGUNDO CASO.



reemplazando en [13'], pues $C'' \neq 0$

$$K = \frac{[2(C'' - [O_{x_1}] + C'')]^2 (C - [O_{x_1}])}{4 [O_{x_1}]^3} \cong \frac{(2C + C'')^2 C}{4 [O_{x_1}]^3}$$

pues $[O_{x_1}]$ es despreciable con respecto a C .

$$[O_{x_1}] = \sqrt[3]{\frac{2(C + C'')^2 C}{4K}}$$

y reemplazando en [14'].

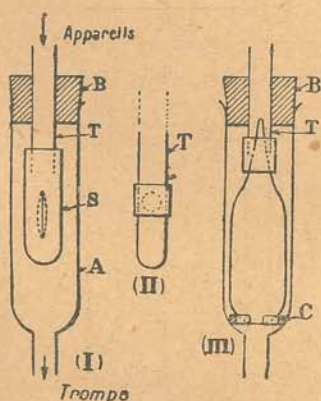
$$\begin{aligned} E_{eq} &= E_0 + \frac{f}{2} \log \frac{\sqrt[3]{\frac{(2C + C'')^2 C}{4K}}}{(2C + C'')^2} = \\ &= E_0 + \frac{f}{2} \log \sqrt[3]{\frac{(2C + C'')^2 C}{4K(2C + C'')^6}} = \\ &= E_0 + \frac{f}{6} \log \frac{C}{4K(2C + C'')^4} \end{aligned}$$

que es la fórmula conocida.

NOTAS UTILES PARA EL LABORATORIO

Dispositivo de seguridad para trompa de agua.

Dispositivo de gran seguridad que permite mantener automáticamente el vacío en los aparatos, aun en el caso de una súbita detención de la corriente de agua de alimentación de la trompa.



1º — Dispositivo consistente en una válvula de Bunsen:

El aparato se compone de las partes siguientes: *A*, alargadera de refrigerante; *B*, tapón de goma perforado; *T*, tubo de vidrio o de metal; *S*, válvula de Bunsen. La válvula debe ser hecha con un caucho liviano y bastante grueso, para que los labios del corte se adapten bien. Pero, como el caucho opone una cierta resistencia al pasaje de los gases, ocasiona una disminución de la depresión utilizable, disminución que depende principalmente de la naturaleza del caucho empleado. Se obtiene un mejor vacío modificando esta válvula de la manera siguiente. El tubo *T* se perfora en su parte inferior, haciendo dos orificios opuestos (tales como los que tiene un

tubo de mechero) y cerrándolos con un anillo de caucho delgado de diámetro ligeramente inferior al del tubo.

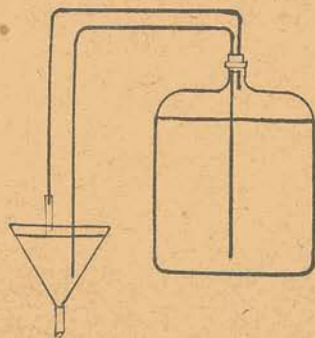
2º — Dispositivo a flotador:

Este dispositivo no ocasiona ninguna pérdida de carga. Se prolonga el tubo *T*, al ras del tapón, mediante unos 5 cm de tubo de caucho de paredes delgadas en el cual encaja la parte estirada de un tubo de ensayo liviano en forma de flotador. Una placa de caucho perforada *C* colocada en el fondo de la alargadera evita la ruptura del flotador.

MINGASSON et DELARUE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, T. 2, Nº 2, pág. 281-282.

Aparato automático para filtración continua de grandes volúmenes.

El dispositivo se compone de un gran frasco que contiene el líquido a filtrar, provisto de dos tubos de vidrio, haciendo uno de sifón y el otro de tubo de aire. Este último está



provisto, en la extremidad que desemboca en el embudo, de un tubo de caucho. Para poner en marcha el aparato se llena el sifón soplando por el tubo de aire. Se coloca entonces el tubo de caucho contra la pared interna del embudo al nivel deseado. Cuando el líquido del embudo llega al tubo de goma, se eleva por el tubo de aire hasta el nivel del líquido del frasco. En este momento cesa la salida del mismo, pero la filtración continúa y cuando al nivel del líquido del embudo baja suficientemente, se restablece la corriente de líquido por el sifón.

BÁRBARA STONE, *Chemical Analyst*, 1937., T. 26, Nº 1, pág. 17-18.

R. L. H.

INSTITUTO MASSONE

DROGAS OPOTERICAS

HORMONAS

VITAMINAS

ETC.

Laboratorios:
BLANDENGUES 4350

Administración:
CORDOBA 2088/92

HIJOS DE ATILIO MASSONE

Lector:

*Esperamos su COLABORACION, ya sea en forma de
trabajo personal o para la Sección*

ARTIFICIOS UTILES

RECUERDE:

Una gran obra es la resultante de pequeños esfuerzos.

CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Aparece trimestralmente

NUEVA TARIFA DE SUSCRIPCIÓN

Por seis ejemplares \$ 10.—

Precio del ejemplar \$ 2.—

El importe de la suscripción deberá ser enviado por giro postal

a: ADMINISTRACIÓN DE "CHEMIA"

Centro Estudiantes del Doctorado en Química, Perú 222

Se terminó de imprimir en Junio de 1944 en los
Talleres Gráficos "TOMAS PALUMBO" - La Madrid 321-325 - Buenos Aires

**GUIA DE
TRABAJOS PRACTICOS
DE
QUIMICA BIOLOGICA**

**GUIA DE
TRABAJOS PRACTICOS
DE BROMATOLOGIA**

**GUIA DE TRABAJOS
PRACTICOS DE
QUIMICA ORGANICA**

**GUIA DE
TRABAJOS PRACTICOS
DE
QUIMICA ANALITICA
CUANTITATIVA**

**CURSO ESPECIAL
DE FISICA**

Nueva edición corregida
por el Dr. ISNARDI

CALCULO DE ERRORES

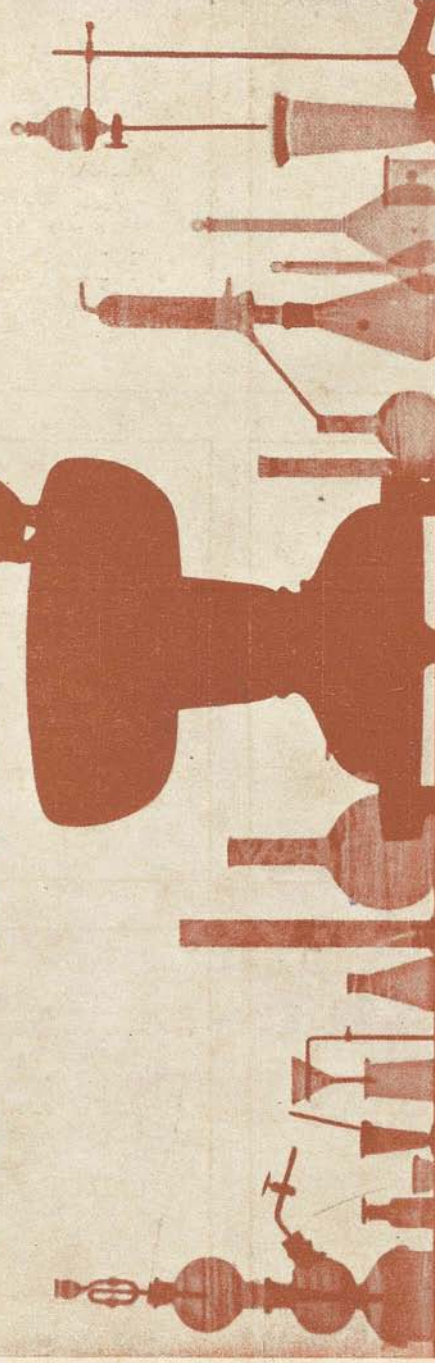
POR

GALLONI y GARCIA

EN VENTA EN EL C. E. D. Q.

Casa
OTTO HESS S.A.

CASA ARGENTINA DE ORIGEN SUIZO
MAIPÚ 50
BUENOS AIRES



Aparatos para Laboratorios Científicos

INDUSTRIA • QUÍMICA • BIOLOGÍA